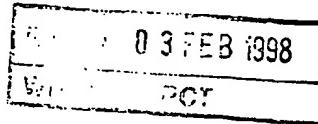


Best Available Copy

PCT/EP 97/06592<sup>1</sup>

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Bescheinigung

PRIORITY DOCUMENT

Die KRUPP VDM GmbH in Werdohl/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Silizium-Legierung mit hoher Korrosionsbeständigkeit gegen heiße chlorhaltige Gase und Chloride"

am 29. Januar 1997 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das Symbol C 22 C 19/05 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 19. November 1997  
Der Präsident des Deutschen Patentamts  
Im Auftrag

Joost

Patentzeichen: 197 03 035.1

**Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Silizium-Legierung mit hoher Korrosionsbeständigkeit gegen heiße chlorhaltige Gase und Chloride**

Gegenstand der Erfindung ist eine austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit Zusätzen von Silizium.

In Anlagen und Aggregaten, bei denen heiße chlorhaltige Gase und chloridhaltige Ablagerungen auftreten (Anlagen der chemischen Industrie, Anlagen zur thermischen Müllentsorgung, insbesondere bei der Verwertung von Sondermüll, Anlagen zur Verwertung von Biomasse, Großdieselmotoren, Auspuffsysteme von Automobilen) werden bei Temperaturen von bis zu 400 °C ferritische Kesselbaustähle eingesetzt. Bei höheren Temperaturen werden vielfach Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen mit 21,5 % Chrom, 9 % Molybdän, 3,7 % Niob, 2,5 % Eisen, Rest Nickel und unvermeidbare Verunreinigungen (Deutsche Werkstoffnummer 2.4856) verwendet (Stahlschlüssel 1995).

Die Legierung mit der Werkstoffnummer 2.4856 ist jedoch schwierig zu verarbeiten. Darüber hinaus erleidet diese Legierung bei Temperaturen oberhalb von 500 °C einen erheblichen Duktilitätsverlust, der bei druckführenden und/oder mechanisch stark beanspruchten Bauteilen zur Rißbildung führen kann. In einem gewissen Umfang kann der Ausscheidungsbeginn der Duktilitätsmindern-den Ausscheidungen verzögert werden durch ein Absenken des Eisengehaltes.

Maßnahmen, die zu einer deutlichen Anhebung der Duktilität führen, werden in der internationalen Patentanmeldung WO 95/31579

angeführt, in welcher eine neue Legierung auf der Basis der Legierung gemäß Werkstoffnummer 2.4856 beschrieben wird, die sich durch eine erhöhte Kalt- und Warmverformbarkeit und eine höhere Duktilität auszeichnet.

Auch die neue, in dieser Druckschrift beschriebene Legierung weist noch Nachteile auf. So wird durch die angeführten duktilitätssteigernden Maßnahmen die Korrosionsbeständigkeit gegen hochchlorhaltige Gase und chloridhaltige Beläge gegenüber der Legierung mit der Werkstoffnummer 2.4856 reduziert. Bereits bei dieser Legierung treten bei den aus Gründen der Wirkungsgradsteigerung ständig ansteigenden Prozeß- und Abgastemperaturen hohe Korrosionsraten auf. Legierungen vom Typ 2.4856 sind darüber hinaus anfällig gegen Heißkorrosion durch sulphathaltige Ablagerungen, so daß ein erheblicher Bedarf nach einer andersartigen Legierung mit verbesserter Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion besteht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Legierung mit einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Beständigkeit gegen Chlorgaskorrosion und chloridhaltige Beläge bei gleichzeitiger erhöhter Beständigkeit gegen Sulphatkorrosion und bei hoher Duktilität im gesamten Temperaturbereich bis 1 000 °C zu entwickeln.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine siliziumhaltige Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung, die (in Masse-%) aus folgenden Bestandteilen besteht:

Cr	18	- 22	%
Mo	6	- 10	%
Si	0,6	- 1,7	%
C	0,002	- 0,05	%
Fe	1	- 5	%
Mn	0,05	- 0,5	%
Al	0,1	- 0,5	%
Ti	0,1	- 0,5	%
Mg	0,005	- 0,05	%
Ca	0,001	- 0,01	%
V	max.	0,5	%
P	max.	0,02	%
S	max.	0,01	%
B	0,001	- 0,01	%
Cu	max.	0,5	%
Co	max.	1	%
Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden			
	0,02	- 0,5	%

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Die erfindungsgemäße Legierung zeichnet sich mit einer gegenüber dem Stand der Technik deutlich erhöhten Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit gegen chlorhaltige Gase, chloridhaltige Schichten, Ablagerungen und Salzverbindungen bei gleichzeitiger Korrosionsbeständigkeit gegen Sulphatkorrosion und Naßkorrosion sowie hoher Duktilität aus.

Vorteilhafte Weiterbildungen des Erfindungsgegenstandes sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Eine bevorzugte Legierung zeichnet sich durch folgende Legierungsbestandteile (in Masse-%) aus:

Cr	18	- 20	%
Mo	8	- 9,0	%
Si	0,7	- 1,1	%
C	0,02	- 0,015	%
Fe	2,5	- 3,5	%
Mn	0,05	- 0,1	%
Al	0,1	- 0,3	%
Ti	0,1	- 0,4	%
Mg	0,005	- 0,015	%
Ca	0,001	- 0,005	%
V	max.	0,01	%
P	max.	0,002	%
S	max.	0,001	%
B	0,001	- 0,001	%
Cu	max.	0,5	%
Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden			
	0,03	- 0,06	%

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Die Legierung eignet sich in vorteilhafter Weise einerseits zur Herstellung von Rohren, insbesondere Kompositrohren, Blechen, Bandmaterial, Folien, Drähten sowie aus diesen Halbzeugen hergestellte Gegenstände und andererseits als Auftragsschweißung oder Plattierung aufgebrachter Korrosionsschutz.

Die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung gehen aus den folgenden Ausführungsbeispielen hervor. Tabelle 1 zeigt beispielhaft Analysen von Chargen aus der erfindungsgemäßen Legierung (A-F) sowie die von außerhalb der erfindungsgemäßen Zusammensetzung liegenden Vergleichslegierungen (G, H). Zum Vergleich wurde die Legierung 2.4856 herangezogen. Alle Legierungsvarianten wurden aus gegossenen Blöcken durch Warmwalzen mit anschließendem Kaltwalzen bei Raumtemperatur hergestellt.

5

Die Beständigkeit der erfundungsgemäßen Legierung gegen Chloridkorrosion geht aus den **Abbildungen 1 und 2** hervor. Für die Versuche wurden geschliffene und gereinigte Testcoupons verschiedener Versuchslegierungen in eine wäßrige Lösung aus 1 mol/l NaCl, 0,1 mol/l CaCl<sub>2</sub> und 0,25 mol/l NaHCO<sub>3</sub>, getaucht, bei 60 °C getrocknet und anschließend bei 750 °C an Luft über 240 Stunden ausgelagert. Dieser Test simuliert die Beanspruchungen, wie sie beispielsweise in Abgassystemen von Automobilmotoren (an Faltenbälgen zur Entkopplung von Katalysator und Motor) auftreten. Abbildung 1 zeigt den Metallabtrag, Abbildung 2 zeigt den metallographisch ermittelten Korrosionsangriff bei Versuchsende. Bei den Untersuchungen hat es sich überraschend gezeigt, daß die Beständigkeit gegen Chloridkorrosion z.B. gegenüber der Legierung 2.4856 erheblich verbessert werden konnte durch die Zugabe von Silizium in Mengen zwischen 0,6 und 1,7 %.

Der vorteilhafte Einfluß des Siliziums geht auch aus **Abbildung 3** hervor, welche den metallographisch ermittelten Korrosionsangriff von Proben zeigt, welche in einem komplexen Medium (chlorhaltiges synthetisches Müllverbrennungsgas (2,5 g/m<sup>3</sup> HCl, 3 g/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub>/ 9 % O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>) bei gleichzeitiger Beaufschlagung mit chloridhaltiger Kesselasche) über 1000 Stunden bei 600 °C ausgelagert wurden. Gegenüber der siliziumarmen Charge (Beispiel G) zeigt die erfundungsgemäße siliziumhaltige Legierung einen deutlich verringerten Korrosionsangriff.

**Abbildung 4** zeigt Korrosionsangriff nach 1008stündiger zyklischer Auslagerung von Proben, welche vor der Auslagerung bei 750 °C in einer chlor- und schwefeldioxidhaltigen Atmosphäre mit einem Belag aus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/KCl beschichtet wurden. Dieser Versuch dient der Prüfung der Beständigkeit gegen Sulphatkorrosion. Wie

der Abbildung zu entnehmen ist, zeigt auch bei dieser Korrosionsbeanspruchung die erfindungsgemäße Legierung deutlich geringere Korrosionsraten auf, als die zur Zeit unter solchen Korrosionsbedingungen verwendete Legierung 2.4856.

Die hervorragenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung sind auf die Siliziumzusätze und auf die Abstimmung der Legierungselemente Molybdän, Chrom und Eisen zurückzuführen. Der Siliziumgehalt der erfindungsgemäßen Legierung soll zwischen 0,6 % und 1,7 % liegen, da bei geringeren Siliziumgehalten die korrosionshemmende Wirkung des Siliziums nicht mehr auftritt und bei höheren Siliziumgehalten verstärkt mit dem Auftreten versprödend wirkender Silizide und deutlichem Duktilitätsverlust, insbesondere bei mittleren Temperaturen (500-800 °C), zu rechnen ist.

Bei Siliziumgehalten zwischen 0,5 und 1,7 % sinkt die Kerbschlagzähigkeit, gemessen an ISO-V-Kerbschlagproben, selbst nach 1000stündiger Auslagerung bei 600 °C nicht unter 100 J/cm, wie Abbildung 5 zeigt.

Der Molybdängehalt der erfindungsgemäßen Legierung wird auf 10 % begrenzt, da, wie aus Abbildung 4 hervorgeht, bei höheren Molybdängehalten die Anfälligkeit gegen Sulphatkorrosion zunimmt. Ein Mindestmolybdängehalt ist erforderlich um Naßkorrosion im Falle von Taupunktunterschreitungen zu vermeiden.

Der Chromgehalt der erfindungsgemäßen Legierung soll zwischen 18 % und 22 % betragen, um eine ausreichende Korrosionsbeständigkeit zu gewährleisten. Höhere Chromgehalte erschweren deutlich die Verarbeitbarkeit von Nickel-Chrom-Molybdän-Legierungen.

Die Legierung sollte darüber hinaus Hafnium und/oder Seltene Erden und/oder Zirkonium und/oder Yttrium enthalten, wenn für spezifische Anwendungen zum Beispiel in Automobilabgassystemen bei hohen Temperaturen und/oder bei schnellen Temperaturwechseln eine verbesserte Haftung schützender Oxidschichten gefordert wird. Die Summe an diesen reaktiven Elementen sollte jedoch 0,5 % nicht überschreiten.

Der Eisengehalt der erfindungsgemäßen Legierung wird auf maximal auf 5 % beschränkt, da bei höheren Eisengehalten in chloridhaltigen Medien die Gefahr der Bildung leicht flüchtiger Eisenchloride besteht. Ein Mindesteisengehalt von 1 % ist jedoch erforderlich, um die Verarbeitbarkeit der Legierung zu gewährleisten.

Der Kohlenstoffgehalt der erfindungsgemäßen Legierung wird auf maximal 0,05 % beschränkt, da bei höheren Kohlenstoffgehalten die Gefahr der interkristallinen Korrosion besteht.

Die Gehalte an Titan und Aluminium werden jeweils auf maximal 0,5 %; der eigentlich unerwünschte Niobgehalt auf max. 0,5 % beschränkt, da diese Elemente bei mittleren Temperaturen zu einem Aktivitätsverlust wegen der Bildung intermetallischer Phasen führen können. Die Gesamtsumme der Zusätze an Niob, Aluminium und Titan soll 1 % nicht überschreiten. Ein Mindestgehalt an den sauerstoffaffinen Elementen Aluminium, Titan, Magnesium und Calcium ist jedoch erforderlich, um eine gute Oxidationsbeständigkeit zu gewährleisten. Der Mangangehalt soll aus Verarbeitungsgründen mindestens 0,05 % betragen, jedoch nicht über 0,5 % hinausgehen, da sich höhere Mangangehalte ungünstig auf die Oxidationsbeständigkeit auswirken. Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit werden auch 0,001-0,01 % Bor zulegiert.

Die Gehalte an Phosphor und Schwefel sollten so gering wie möglich gehalten werden, da diese grenzflächenaktiven Elemente sowohl die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit, als auch die Duktilität der Legierung verringern.

Die erfindungsgemäße Legierung kann für Bänder, Folien, Bleche, Rohre (nahtlos oder geschweißt), Drähte, als Auftragsschweißung, als Auftragsplattierung oder als Kompositrohr verwendet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Legierung kann sowohl durch Blockguß als auch durch Strangguß nach Erschmelzung im Vakuuminduktionsofen oder nach offener Erschmelzung erfolgen. Ein Umschmelzen der Legierung kann erfolgen, ist aber nicht zwingend erforderlich. Die Warmformgebung erfolgt durch Schmieden, Warmwalzen oder Strangpressen, die Kaltformgebung durch Kaltwalzen, Drahtziehen oder Pilgern. Die Herstellung von Verbundwerkstoffen, beispielsweise das Plattieren auf Kohlenstoffstähle kann durch eines der üblichen Auftragsschweißverfahren, durch Kalt- oder Warmwalzen von Blechen und Bändern, durch Sprengplattieren oder durch eines der üblichen Verfahren zur Herstellung von Bimetallrohren erfolgen.

Wegen ihrer ausgezeichneten Chlorierungsbeständigkeit kommt die Legierung insbesondere als Band und Blech, Rohr oder Plattiermaterial für den Einsatz in heißen chlorhaltigen Gasen oder in Anwesenheit chloridhaltiger Beläge in Frage, wie diese in Anlagen der chemischen Industrie, in Anlagen zur thermischen Behandlung von chlorhaltigen Chemieabfällen und kontaminierten Böden sowie in Automobilabgassystemen (Faltenbälge zur Entkopplung von Abgaskatalysator und Motor) auftreten. Die ausgezeichnete Beständigkeit der Legierung gegen komplexe korrosive Salzablagerungen

(Kesselasche) macht die Legierung auch geeignet für die Verwendung als Plattier- und Konstruktionswerkstoff in Anlagen zur thermischen Abfallentsorgung, in Großdieselmotoren, in Anlagen zur Energiegewinnung aus Biomasse und in Anlagen der Zellstoffindustrie.

**Patentansprüche**

1. Austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Legierung mit Zusätzen von Silizium gekennzeichnet durch die Legierungsbestandteile (in Masse-%)

Cr	18	- 22	%
Mo	6	- 10	%
Si	0,6	- 1,7	%
C	0,002	- 0,05	%
Fe	1	- 5	%
Mn	0,05	- 0,5	%
Al	0,1	- 0,5	%
Ti	0,1	- 0,5	%
Mg	0,005	- 0,05	%
Ca	0,001	- 0,01	%
V	max.	0,5	%
P	max.	0,02	%
S	max.	0,01	%
B	0,001	- 0,01	%
Cu	max.	0,5	%
Co	max.	1	%

Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden  
0,02 - 0,5 %

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen,

2. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Legierungsbestandteile (in Masse-%)

Cr	18	- 20	%
Mo	8	- 9,0	%
Si	0,7	- 1,1	%
C	0,02	- 0,015	%
Fe	2,5	- 3,5	%
Mn	0,05	- 0,1	%
Al	0,1	- 0,3	%
Ti	0,1	- 0,4	%
Mg	0,005	- 0,015	%
Ca	0,001	- 0,005	%
V	max.	0,01	%
P	max.	0,002	%
S	max.	0,001	%
B	0,001	- 0,001	%
Cu	max.	0,5	%
Hf und/oder Y und/oder Zr und/oder Seltene Erden			
	0,03	- 0,06	%

Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

3. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Molybdängehalt zwischen 6,5 und 9,5 %.

4. Legierung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Siliziumgehalt zwischen 0,6 und 1,3 %.

5. Verwendung der Legierungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Rohren, Blechen, Bandmaterial, Folien, Drähten sowie aus diesen Halbzeugen hergestellte Gegenstände.

6. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Kompositrohren.

7. Verwendung der Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als durch Auftragsschweißung oder Plattierung aufgebrachter Korrosionsschutz.

### Zusammenfassung

Vorgeschlagen wird eine austenitische Nickel-Chrom-Molybdän-Silizium-Legierung mit einer deutlich verbesserten Beständigkeit gegen heiße chlorhaltige Gase und Chloride, wie sie beispielsweise in Anlagen der chemischen Industrie, der thermischen Müllentsorgung, in Abgassystemen von Automobilen und in Dieselmotoren auftreten, bestehend aus:

Cr	18	- 22 %
Mo	6	- 10%
Si	0,6	- 1,7 %
C	0,002	- 0,05 %
Fe	1	- 5 %
Mn	0,05	- 0,5 %
Al	0,1	- 0,5 %
Ti	0,1	- 0,5 %
Mg	0,005	- 0,05 %
Ca	0,001	- 0,01 %
V		max. 0,5
P		max. 0,02 %
S		max. 0,01 %
B	0,001	- 0,01
Cu		max. 0,5
Co		max. 1 %

Hf, Y, Zr und/oder Seltene Erden 0,02 - 0,5 %

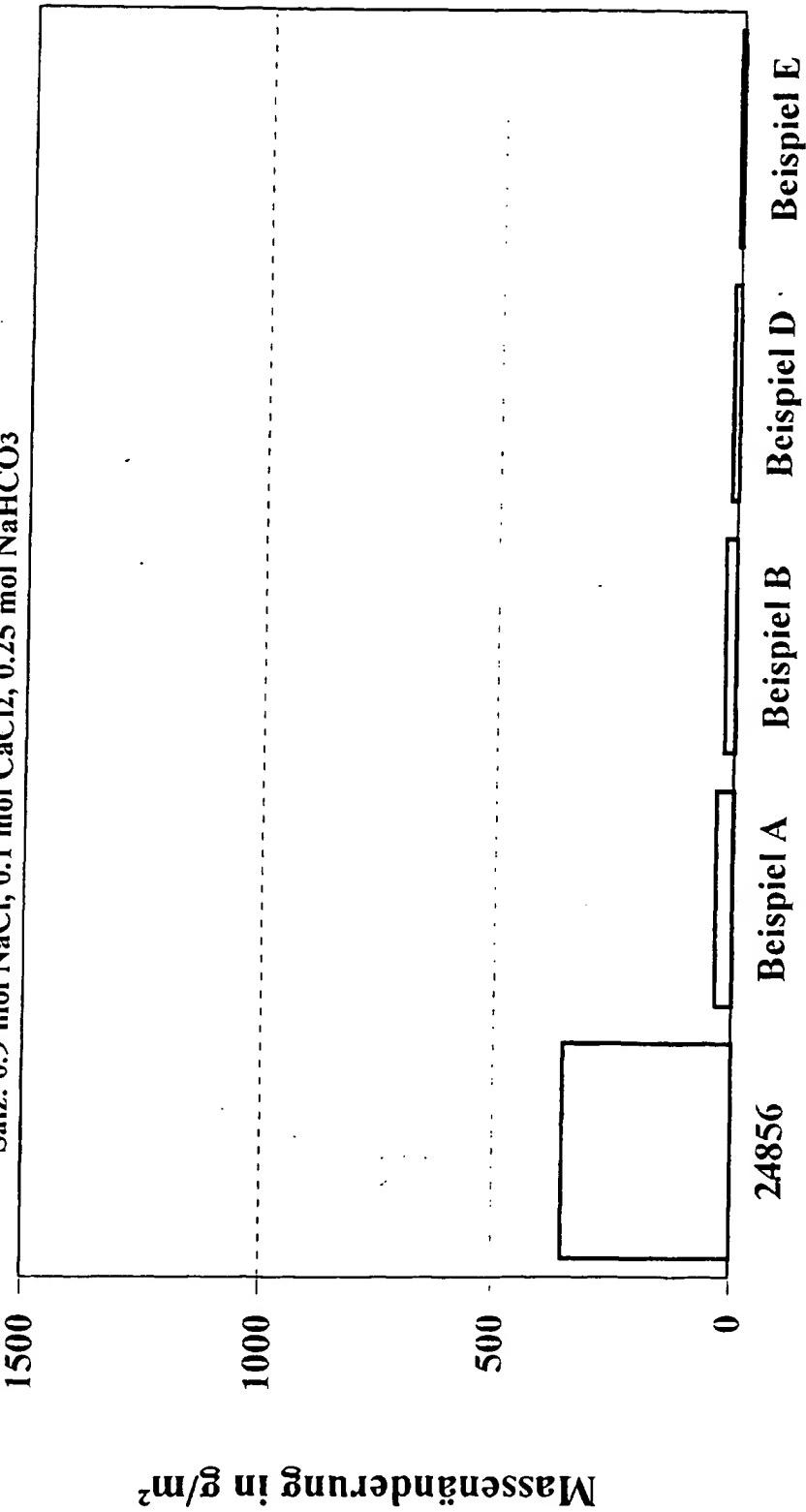
Rest Nickel und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

**Tabelle 1: Legierungsbeispiele**

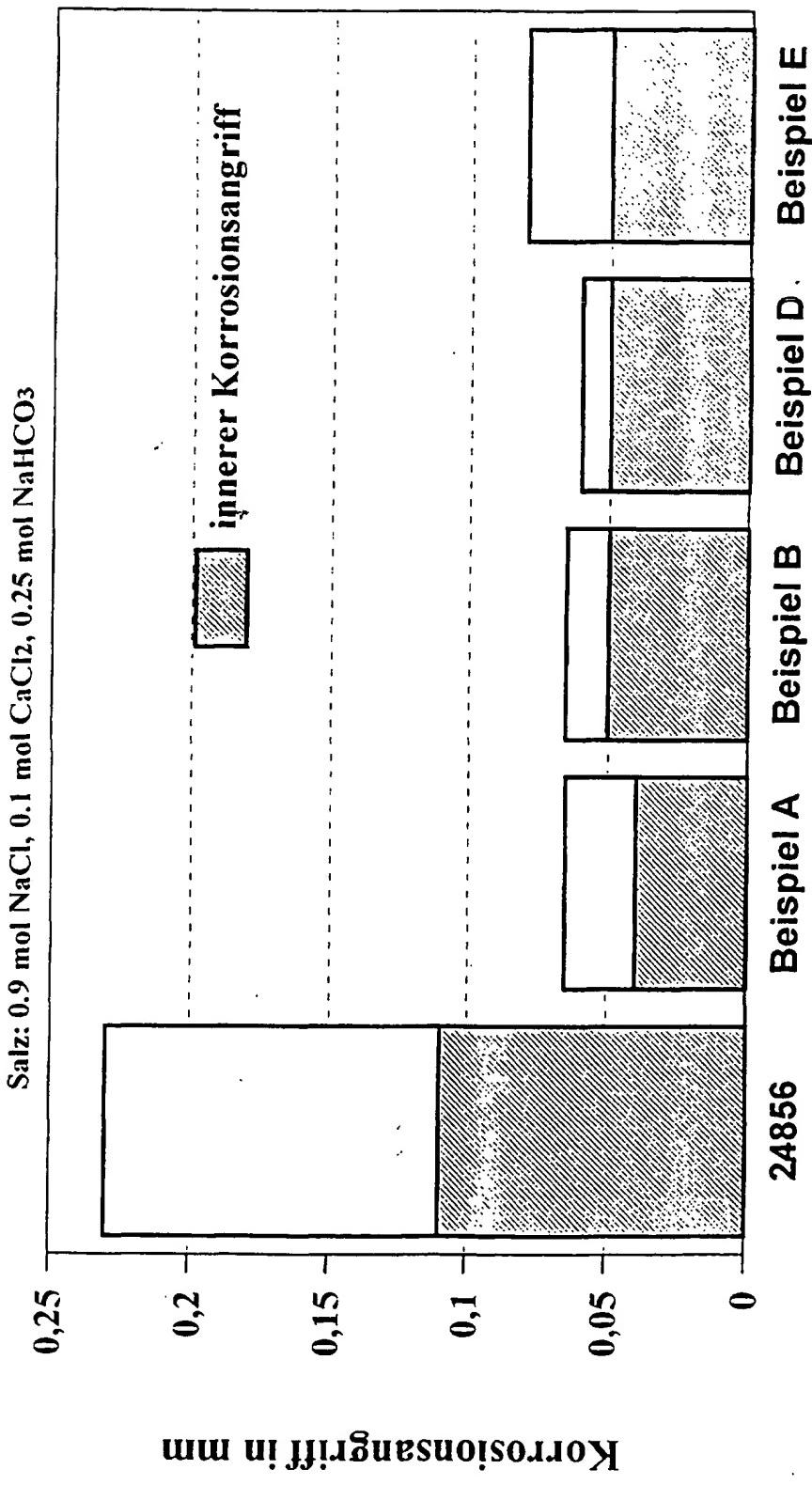
Bsp.	Chem. Zusammensetzung in %															
	Ni	Cr	Mo	Fe	Si	Nb	Ti	Mg	Al	Hf	S	P	Mn	C	O	N
A	Rest	20.6	8.8	3.1	1.7	-	0.27	0.003	0.19	0.035	0.002	0.03	0.025	0.003	0.006	
B	Rest	20.6	8.8	3.03	1.3	-	0.28	0.004	0.18	0.045	0.002	0.03	0.023	0.0035	0.0040	
C	Rest	20.7	8.8	3.1	1.3	-	0.26	0.005	0.17	0.051	0.003	0.002	0.03	0.026	0.0065	
D	Rest	20.6	8.8	3.04	0.95	-	0.27	0.006	0.19	0.050	0.002	0.002	0.03	0.017	0.0035	
E	Rest	20.8	8.7	3.2	0.6	-	0.28	0.008	0.20	0.054	0.002	0.003	0.04	0.019	0.006	
F	Rest	21.9	9.4	4.1	1.56	0.01	0.28	0.009	0.16	-	0.002	0.002	0.03	0.060	0.001	
G	Rest	22.2	9.2	0.8	0.08	0.01	0.32	0.005	0.14	-	0.002	0.002	0.03	0.012	0.001	
H	Rest	22.50	15.5	0.34	0.04	0.01	0.008	0.31	-	0.003	0.002	0.15	0.007	-	-	
2.4856	Rest	22.25	9.18	2.53	0.07	3.44	0.22	0.006	0.12	-	0.003	0.004	0.08	0.015	-	0.017

**Abb.1:** Massenverlust Metallabtrag) nach 240 stündiger Auslagerung von salzbeaufschlagten Proben an Luft bei  $750^{\circ}\text{C}$

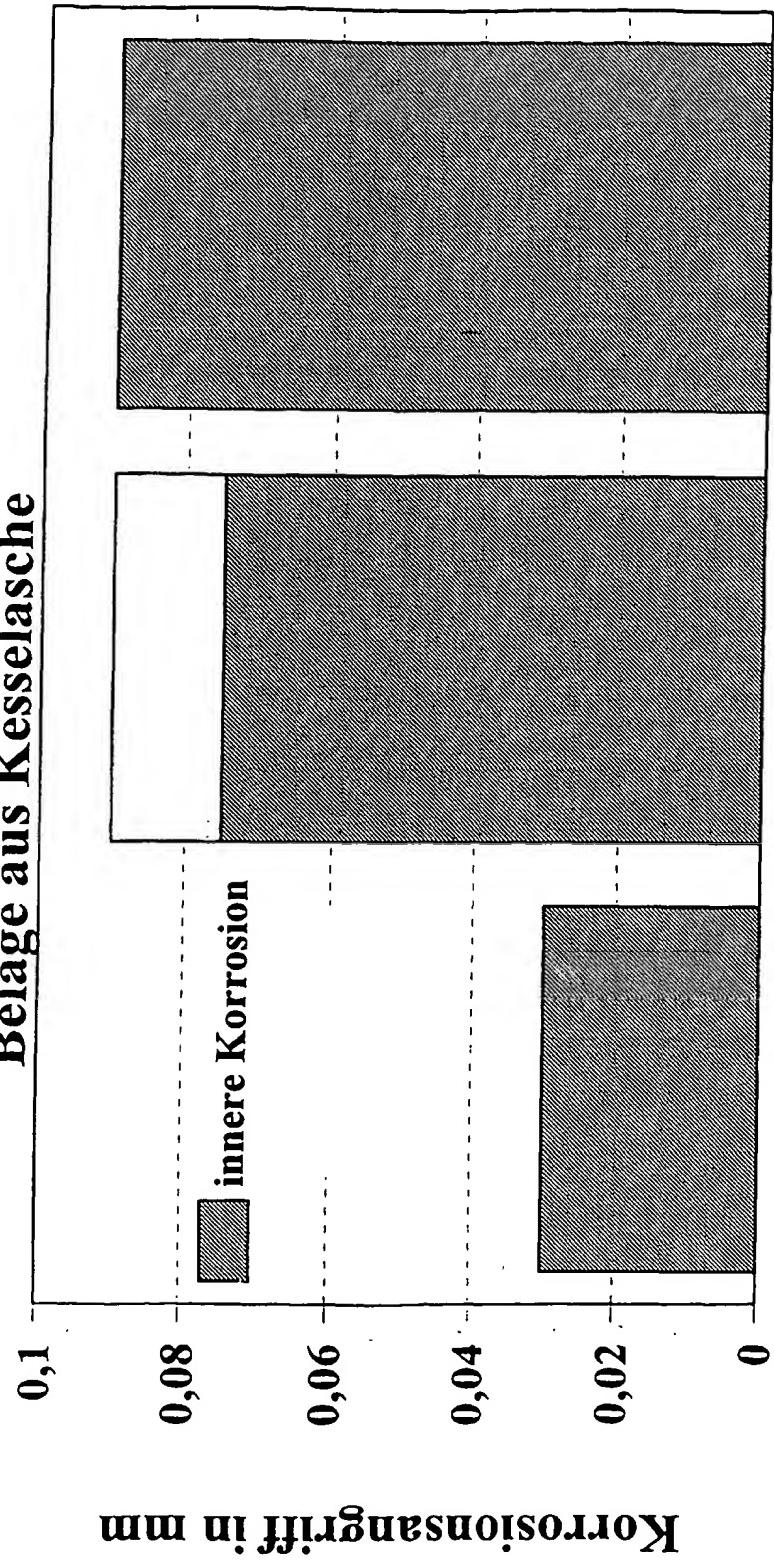
Salz: 0.9 mol NaCl, 0.1 mol CaCl<sub>2</sub>, 0.25 mol NaHCO<sub>3</sub>



**Abb.2:** Metallografisch ermittelter Korrosionsangriff nach 240 stündiger Auslagerung von salzbeaufschlagten Proben an Luft bei 750°C



**Abb.3:** Innere Korrosion, Metallabtrag und Gesamtkorrosionsangriff nach 1000 Stunden Auslagerung (600°C) in synthetischem Müllverbrennungsgas;  
Beläge aus Kesselasche

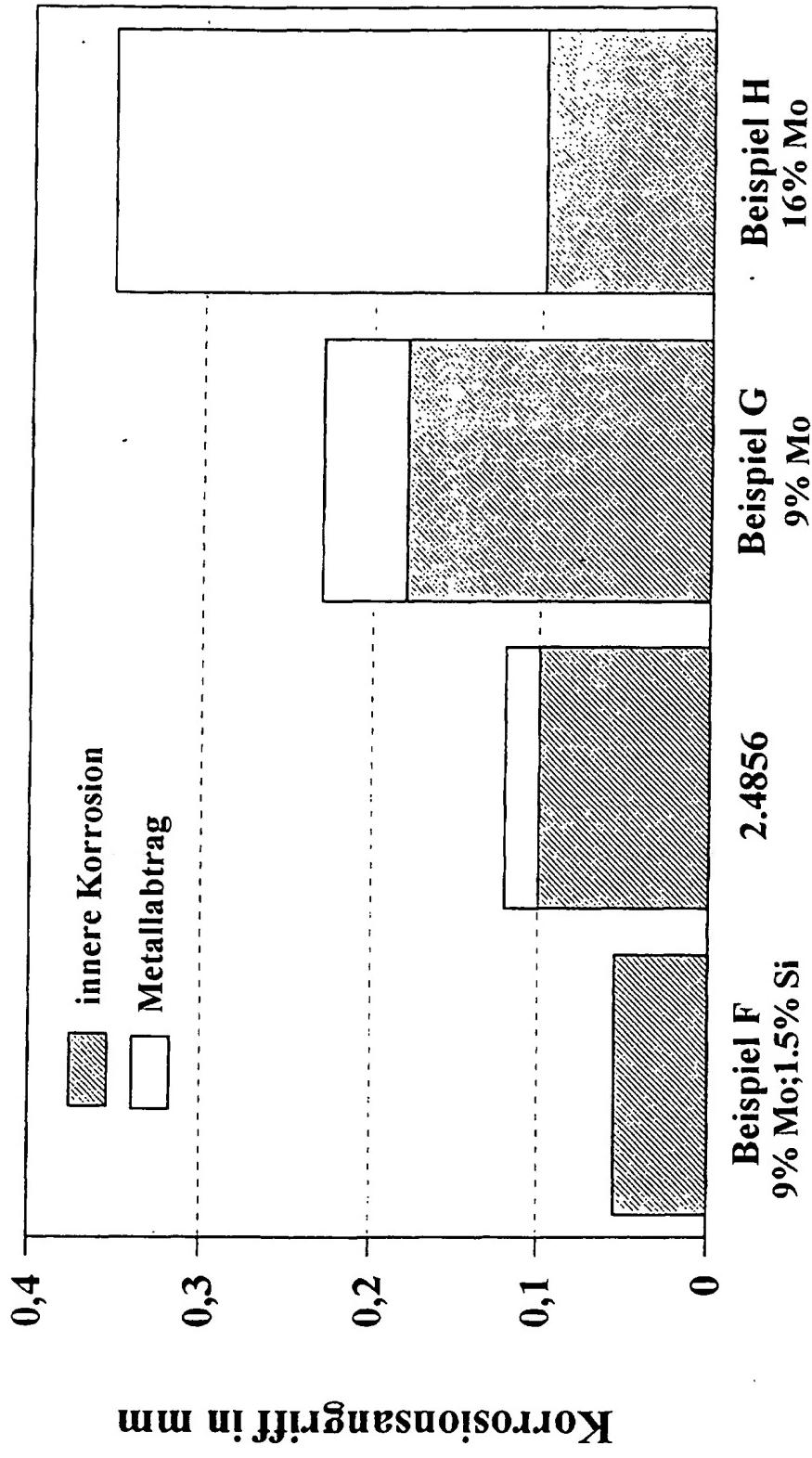


Beispiel F

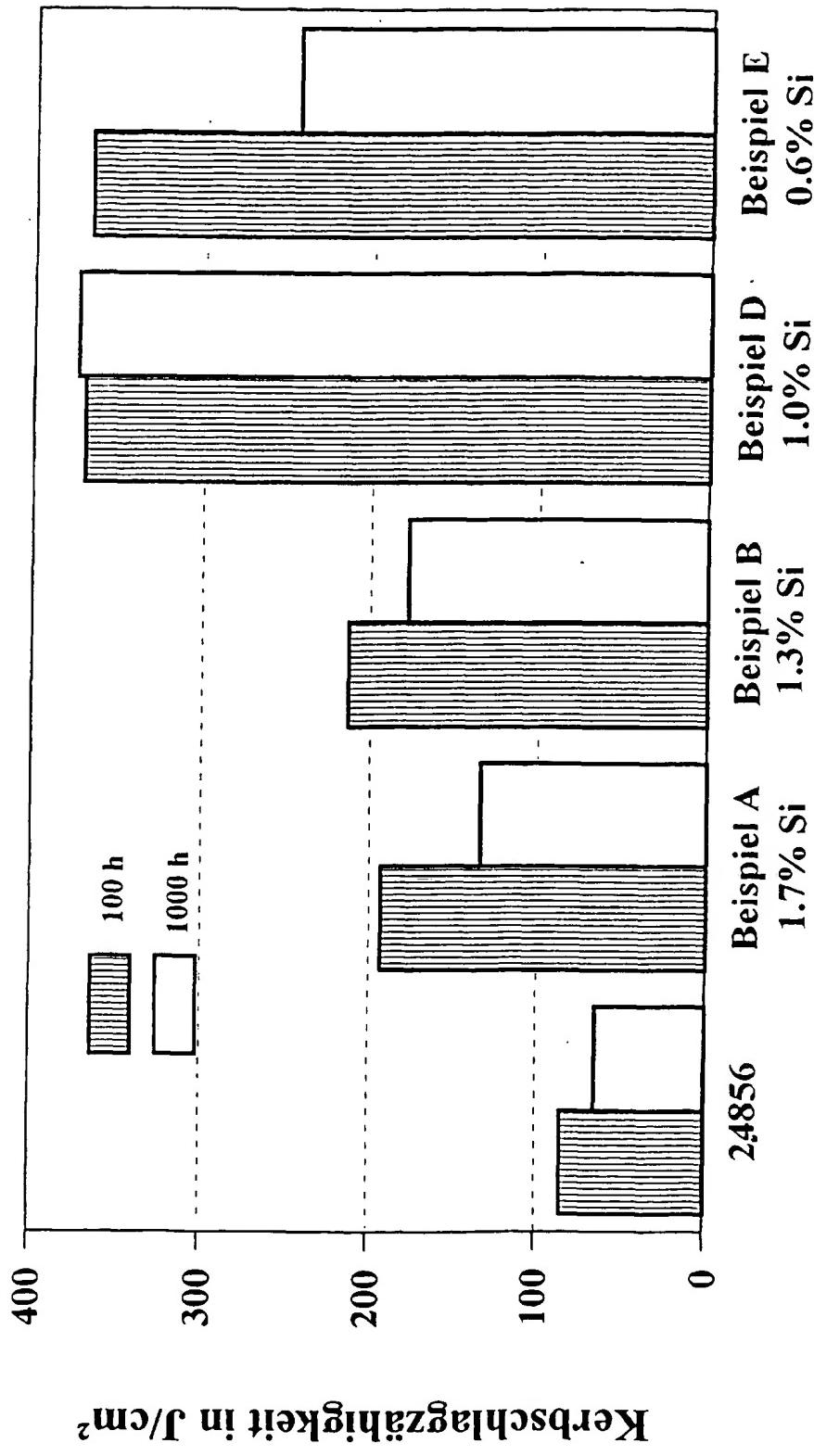
Beispiel G

2.4856

**Abb.4: Gesamtkorrosionsangriff nach 10 Stunden Auslagerung bei 750°C in synthetischem Müllverbrennungsgas; Proben mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ KCl beschichtet (750°C)**



**Abb.5: Kerbschlagzähigkeit von Ni-20Cr-9-J-Si-Legierungen nach Alterung an Luft bei 600°C**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**